



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102171169 B

(45) 授权公告日 2016.02.10

(21) 申请号 200980139107.1

(22) 申请日 2009.07.16

(30) 优先权数据

12/191,745 2008.08.14 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011.04.01

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2009/050821 2009.07.16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/019342 EN 2010.02.18

(73) 专利权人 BP 北美公司

地址 美国伊利诺伊州

(72) 发明人 理查德·A·维尔塞克

斯科特·A·罗伯茨

罗斯·M·加努里斯

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

代理人 刘慧 杨青

(51) Int. Cl.

C07C 7/14(2006.01)

(56) 对比文件

CN 1852756 A, 2006.10.25, 实施例 1.

US 2007225539 A1, 2007.09.27, 权利要求
1-6.

CN 1438978 A, 2003.08.27, 全文.

EP 0175401 A1, 1986.03.26, 全文.

US 6399846 B1, 2002.06.04, 全文.

审查员 赵愈林

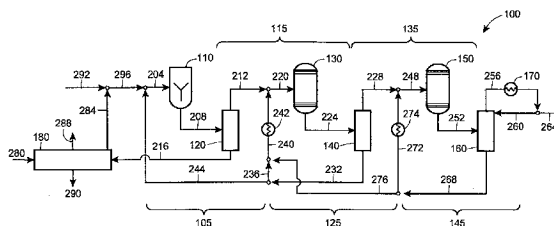
权利要求书1页 说明书18页 附图3页

(54) 发明名称

熔融-结晶分离和纯化方法

(57) 摘要

在防止分子氧进入的条件下从固-液浆料中分离固体的工艺在分子氧的存在将会降低效率、导致有限的产物收率、和潜在地损害所述工艺或下游单元操作的安全操作的场合下是有利的。在本文公开的各种实施方案中,有使用过滤柱作为固-液分离器与结晶和再制浆单元操作组合、以从可溶混组分的初始进料混合物中回收产物组分的工艺。所公开工艺的实施方案可以包括使用结晶器串联过滤柱且后面连接化学反应器、使用再制浆筒串联过滤柱、以及使用结晶器和/或再制浆筒与至少一个过滤柱串联的组合来对产物组分进行分离和纯化。在这样的工艺中使用过滤柱是特别有吸引力的,因为当在本文中公开的条件操作时,这些柱子限制了分子氧不利地进入各种工艺流中,而且进一步提高了与产物组分回收率和操作成本相关的工艺效率。



CN 102171169 B

1. 用于对至少部分结晶的产物进行再制浆的方法,所述方法包括再制浆阶段工艺,再制浆阶段工艺包括:

(a) 在超过环境压力的压力下操作的过滤柱中至少部分地分离存在于液体产物组分中的产物组分晶体、和液体次要组分,所述液体产物组分和液体次要组分存在于浆料进料中,所述产物组分晶体的熔点高于液体次要组分的熔点,以形成

(i) 包含液体次要组分的滤液,和

(ii) 包含产物组分晶体的富产物流,其中滤液的分子氧浓度小于或等于富产物流的分子氧浓度;

(b) 在再制浆筒中将富产物流与包含液体产物组分和液体次要组分的再制浆稀释液进行混合;

(c) 在再制浆筒中将产物组分晶体与液体产物组分和液体次要组分平衡达足以形成包含产物组分晶体和液体次要组分的再制浆流出物的时间;和

(d) 在分离单元中至少部分地分离产品组分晶体和液体次要组分,以形成包含液体次要组分的滤液和包含产品组分晶体的滤饼;其中在该至少一个再制浆工艺阶段的至少一个阶段中的分离单元包括过滤柱;以及在该至少一个再制浆工艺阶段的最后阶段中的分离单元是洗涤柱或离心机。

2. 权利要求 1 的方法,其中所述再制浆阶段工艺还包括:

(d) 将滤液的至少一部分液体次要组分转变为产物组分。

3. 权利要求 1 的方法,其中步骤 (a) 还包括:在结晶器中用足以使至少一部分液体产物组分结晶的温度操作,对包含液体次要组分和液体产物组分的液体进料流进行结晶,以形成步骤 (a) 的浆料进料。

4. 权利要求 3 的方法,其还包括至少一个与所述再制浆阶段工艺串联并紧随其后进行的附加的再制浆阶段工艺,所述附加的再制浆阶段工艺包括:

(a) 在选自过滤柱、洗涤柱、以及离心机的分离单元中至少部分地分离来自前面的、上游再制浆阶段的再制浆流出物中存在的产物组分晶体和液体次要组分,以形成

(i) 包含液体次要组分的附加的滤液,和

(ii) 包含产物组分晶体和液体产物组分中至少一种的附加的富产物流;

(b) 在附加的再制浆筒中将所述附加的富产物流和包含液体产物组分和液体次要组分的附加的再制浆稀释液进行混合;和

(c) 在所述附加的再制浆筒中,将产物组分晶体与液体产物组分和液体次要组分平衡达足以形成包含产物组分晶体和液体次要组分的附加再制浆流出物的时间。

5. 权利要求 4 的方法,其中附加的再制浆阶段工艺还包括:

(d) 在选自洗涤柱和离心机的最终分离单元中,至少部分地分离存在于附加的再制浆流出物中的产物组分晶体和液体次要组分,以形成

(i) 包含液体次要组分的最终再制浆阶段滤液,和

(ii) 包含产物组分晶体和液体产物组分中至少一种的最终再制浆阶段富产物流;

(e) 对存在于最终再制浆阶段富产物流中的任何产物组分晶体进行熔化,以形成纯化的液体产物组分流;和,

(f) 将一部分纯化的液体产物组分流作为洗涤液再循环至最终的分离单元中。

熔融 - 结晶分离和纯化方法

技术领域

[0001] 总的来说,本公开涉及用于从固-液浆料中分离固体的工艺,例如在熔融-结晶分离和纯化工艺中。更具体地说,本公开涉及在某些操作条件下,有利地防止分子氧进入工艺中的分离或纯化工艺。因此,所述工艺比用于从固-液浆料中分离固体的传统工艺更为高效,并且至少与其一样安全。

背景技术

[0002] 在包括但不限于化学工业、制药工业、以及水和废物处理工业的各种工业中,固-液分离法是重要的。这样的固-液分离法有差异,而且可以包括但不限于真空或加压过滤、离心、沉淀、以及澄清。在许多化学工艺中,这些固-液分离法经常在具体的化学中间体的制造中发挥关键的作用。例如,对位-二甲苯(对-二甲苯或 pX) 是当被纯化后可以用于制造对苯二甲酸的化学中间体。在过去,通过结晶来纯化对-二甲苯需要离心以达到约 99.7% 的对-二甲苯纯度水平。

[0003] 对-二甲苯纯化工艺典型是从含有混合的 C₈芳族烃的烃类进料(hydrocarbon feed) 制造对-二甲苯的大型得多的工艺中的一部分。在该较大型工艺中,典型地将含水的进料在蒸馏塔中脱水。存在于蒸馏进料中的任何氧典型地与塔顶馏出的水汽一起离开蒸馏塔。当然,干燥的进料不需要经历这一脱水步骤。在进料脱水(如果有的话)之后,在利用各种单元操作(unit operation) 的工艺中对干燥的 C₈芳族烃进行纯化。通过该纯化工艺产生的贫对-二甲苯流(para-xylene lean stream) 含有邻位-二甲苯(邻-二甲苯或 oX)、间位-二甲苯(间-二甲苯或 mX)、乙苯、及其它组分。该贫对-二甲苯流典型地在催化剂和氢的存在下被汽化和反应(在异构化反应器中) 以获得二甲苯异构体的平衡混合物(即 oX : mX : pX 的重量比为 1 : 2 : 1),然后将所述混合物送至分馏区(fractionation section),在此将 C₈芳族烃分离并送至纯化工艺以获得纯化的对-二甲苯。

[0004] 已发现将氧引入所述工艺会有害地影响工艺的异构化部分。例如,在异构化反应器的进料中存在氧会导致在反应器以及上游的热交换器中结垢。这导致循环长度降低。在循环结束时,必需要关闭工艺以使催化剂再生,并对热交换器进行除焦。在可能使用固-液分离器的其它工艺中,氧的存在可以是无关紧要的。然而,在从混合的 C₈芳族烃进料制造对-二甲苯的工艺中,已发现氧不存在或最低化对于所述工艺的高效操作来说是重要的。

[0005] 对-二甲苯的纯化典型从主要为 C₈芳族烃的进料开始,所述进料典型包含邻-、间-、和对-二甲苯异构体、乙苯、一些非芳族烃、以及一些 C₉芳族烃的混合物。典型的 C₈芳族烃混合物通常含有约 22 重量%的对-二甲苯、约 21 重量%的邻-二甲苯、约 47 重量%的间-二甲苯、以及约 10 重量%的其它组分(主要为乙苯)。分离这些二甲苯异构体的工艺包括低温结晶、分馏、以及吸附。

[0006] 虽然蒸馏(根据混合物组分不同沸点)和吸附(根据混合物组分与固体吸附剂的不同亲和性)的普通分离技术经常适用于一般的液-液混合物,但是结晶不需要吸附剂、对于各种原料组合物更加耐受、而且典型不需要昂贵的原料预处理。例如,在从 C₈芳

族烃进料分离对-二甲苯中,结晶经常比吸附和蒸馏优选,因为结晶不需要昂贵的吸附剂(如在吸附工艺中),而且因为二甲苯异构体和乙苯不利地具有相似的沸点(使蒸馏变得困难),却具有迥然不同的熔点。纯的对-二甲苯在 $56^{\circ}\text{F}(13^{\circ}\text{C})$ 下冻结,纯的间-二甲苯在 $-54^{\circ}\text{F}(-48^{\circ}\text{C})$ 下冻结,纯的邻-二甲苯在 $-13^{\circ}\text{F}(-25^{\circ}\text{C})$ 下冻结,以及纯的乙苯在 $-139^{\circ}\text{F}(-95^{\circ}\text{C})$ 下冻结。因为对-二甲苯以低浓度存在于这些混合的进料流中,所以通常需要非常低的温度来通过结晶从这些进料流中有效地回收对-二甲苯。

[0007] 如同在任何化学工艺中,资本和操作成本将促成利用哪些具体的单元操作来获得令人满意的产物和副产物的决定。当然,产物和副产物的物理特性可以使这些决定复杂化,并对其构成限制。而且,例如,当需要对工艺进行设计和操作以避免引入(或制造)污染物时,这些决定可能复杂化。对于通过结晶来回收和纯化对-二甲苯的重要考虑因素包括,例如,与获得低温制冷相关的操作成本、以及与固-液分离单元相关的资本成本。此外,并且如在本文中更加详细地说明的,认为氧是对-二甲苯制造工艺中的污染物,因为氧赋予了工艺低效率。在利用固-液分离和纯化工艺的其它制造工艺中,也可以把氧看作是污染物。

[0008] 因此,期望有还能从负责分离和纯化的单元操作中除去氧的高效的固-液分离和纯化工艺。而且,期望有还能最小化或完全避免向负责分离和纯化的单元操作中引入氧的高效的固-液分离和纯化工艺。在对-二甲苯制造的特定环境中,期望有还能从负责回收和纯化对-二甲苯的单元操作中除去氧的、用于回收和纯化对-二甲苯的高效工艺。而且,还期望有还能最小化或完全避免向负责回收和纯化对-二甲苯的单元操作中引入氧的、用于回收和纯化对-二甲苯的高效的工艺。

发明内容

[0009] 如上所述,已发现氧的不存在或最低化对于对-二甲苯制造工艺的高效操作来说是重要的。分离单元(例如离心机)曾经(和正在)普遍用于从其它 C_8 芳族化合物中分离对-二甲苯。然而,即使利用离心机仍然可以导致氧的进入。例如,沉降过滤式离心机在轻微的正压下进行操作。尽管有该条件,但是,例如,操作离心机来纯化对-二甲苯将在离心机的进料管和离心机的旋转组件之间的密封件上抽出真空。在所述密封件上存在裂缝将导致空气(和其中的氧)进入离心机。

[0010] 现在已发现,使用根据本发明的纯化(或分离)工艺限制了分子氧进入各种工艺流中,例如在对-二甲苯制造工艺中供给下游异构化反应器的那些流。因此还发现,可以按照本发明在对-二甲苯制造工艺中使用某些分离步骤(例如,使用过滤柱),而不会损害那些工艺目前所提供的安全和效率。分子氧的降低提供了以前在对-二甲苯制造工艺中得不到的多种益处。例如,所述降低将改进分离单元下游的设备如异构化反应器和置于分离单元和异构化反应器之间的任何热交换设备的操作。所述降低将同时减少反应器结垢和堵塞,以及反应器中催化剂焦化的情况。所述降低还将导致催化剂再生频率和反应器停机时间的减少。而且,所述降低可能将避免置于分离单元和异构化反应器之间的任何热交换器出现结垢和堵塞的情况。这些益处将在成本效率和提高的对-二甲苯工艺收率中显示出来。

[0011] 总的来说,本公开涉及包括在防止分子氧进入工艺的条件下,从含有对-二甲苯、分子氧和其它二甲苯异构体的浆料中分离对-二甲苯和分子氧的方法。优选在防止分子氧

进入所述方法的条件下,在过滤柱中从浆料中分离对-二甲苯和分子氧,以产生含有对-二甲苯的滤饼、并产生包含液体产物组分的滤液,所述液体产物组分包含贫对-二甲苯的产物。

[0012] 在另一个实施方案中,所述方法是分离方法,其包括在防止分子氧进入所述分离方法的条件下,从含有对-二甲苯和其它二甲苯异构体的浆料中纯化对-二甲苯,以产生贫对-二甲苯的产物,并对分离的贫对-二甲苯产物进行异构化。优选在防止分子氧进入所述分离方法的条件下,在过滤柱中从浆料中纯化对-二甲苯,以产生含有对-二甲苯的滤饼和含有液体产物组分的滤液,所述液体产物组分包含贫对-二甲苯的产物。

[0013] 已发现在本文中规定的条件下操作的过滤柱将使滤液的分子氧含量最低化,这反过来将有助于防止异构化单元中不期望的催化剂焦化、结垢、以及堵塞。例如,并且如下面更详细地描述的,至少在环境压力下、和优选在超过环境压力的压力(例如约2磅/平方英寸(psig)至约30psig)下操作的过滤柱将使滤液的分子氧含量最低化。在高度优化的操作中,在超过环境压力至少约0.5磅/平方英寸(psi)(即至少约0.5psig)、甚至更优选超过环境压力至少约1.5psi、还更优选超过环境压力至少约3psi、甚至更优选超过环境压力至少约5psi、还更优选超过环境压力至少约10psi、以及还更加优选超过环境压力至少约15psi的升高的压力下,对过滤柱进行操作。用于操作过滤柱的高度优选的压力范围是超过环境压力约1.5psi至约3psi(即约1.5psig至约3psig)。虽然超过环境压力的压力是保证最小量或没有分子氧进入的必要条件,但是过度超过环境压力的压力将不必要地使工艺的操作费用达到可能丧失所述工艺的经济效益的水平。而且,用于执行分离的容器将具有不得超过的压力等级(not-to-exceed pressure rating),其有效地设置了可操作压力的上限,该上限在大多数情况下将达不到,但它仍然是适用的。因此,应当保持对压力的密切观察以享有本文提供的研究结果所可能实现的许多益处。

[0014] 为了进一步避免分子氧对于对-二甲苯制造工艺的破坏性影响,分离单元(例如过滤柱)的进料流应当基本上不含分子氧。当在本文中使用,如果流(stream)所含的分子氧量(例如液体流中的溶解 O_2 、气流中的气态 O_2),在转移至滤液(具体地说,是滤液的液体次要组分)中时,不会不利地影响下游单元操作(例如异构化单元或置于异构化和分离单元之间的热交换器)的性能的话,那么所述流基本上不含分子氧。例如,基于流的总重量,每种过滤柱进料流优选含有以重量计约百万分之五份(ppm)或更低(更优选约2ppm或更低,甚至更优选约1ppm或更低)的分子氧,而且各个料流可以完全不含分子氧。因此,基于过滤柱滤液的总重量,过滤柱滤液的液体次要组分的分子氧浓度小于进料的分子氧浓度,而且优选以重量计约2ppm或更低(更优选以重量计约0.7ppm或更低,甚至更优选以重量计约0.4ppm或更低)。

[0015] 根据本文所述的加工条件使用过滤柱,进一步提高了与产物组分回收和操作成本有关的工艺效率。例如,在使用过滤柱来纯化和回收对-二甲苯的结晶/再制浆(reslurry)的工艺中,可以增加收率,同时降低了与结晶制冷负荷和异构化再循环相关的操作成本。

[0016] 在本文中还公开了所述工艺的另外的实施方案。例如,在一个这样的实施方案中,用于从浆料进料中纯化固体产物的方法包括将浆料和排代流体供给至过滤柱。所述浆料包含产物组分固体和液体次要组分,且所述浆料和排代流体都基本上不含分子氧。过滤柱至少部分地分离浆料的产物组分固体和液体次要组分,以形成滤液(包含液体次要组分和至

少一部分排代流体)和滤饼(包含产物组分固体),使得滤液的分子氧浓度小于或等于浆料的分子氧浓度。优选地,滤液的分子氧浓度为以重量计约 2ppm 或更低,更优选以重量计 0.7ppm 或更低,和甚至更优选以重量计约 0.4ppm 或更低。优选地,排代流体基本上不含分子氧,而且包括不与产物组分晶体发生反应的气体和/或液体,例如包括氮(最优的)、二氧化碳、氢、甲烷、乙烷、天然气、氦、氘、氚、氦、及其组合。任选的工艺步骤包括将冲洗流体供给至过滤柱(其中所述冲洗流体也基本上不含分子氧)和/或在下游化学反应器中将滤液的至少一部分液体次要组分转变为液相产物组分。

[0017] 在另一个实施方案中,对产物进行结晶的方法包括首先对包含液体次要组分和熔点高于液体次要组分的液体产物组分的液体进料流进行结晶。在结晶器中用足以使至少一部分液体产物组分结晶的温度操作,对液体进料流进行结晶,以形成包含产物组分晶体和液体次要组分的浆料流出物(slurry effluent)。然后在过滤柱中至少部分地分离所述浆料流出物中的产物组分晶体和液体次要组分,以形成包含液体次要组分的滤液和包含产物组分晶体的滤饼。然后将滤液中的至少一部分液体次要组分转变为液体产物组分。

[0018] 在还另一个实施方案中,对至少部分结晶的产物进行再制浆的方法包括再制浆阶段的工艺,其包括至少部分地分离(优选在过滤柱中)存在于液体产物组分中的产物组分晶体和液体次要组分,所述液体产物组分和液体次要组分存在于浆料进料中,其中产物组分晶体的熔点高于液体次要组分的熔点,以形成滤液(包含液体次要组分)和富含产物流(包含产物组分晶体)。将富产物流和再制浆稀释液(包含液体产物组分和液体次要组分)都供给至含有产物组分晶体的再制浆筒中(在其中进行混合)。然后在再制浆筒中将产物组分晶体与液体产物组分和液体次要组分平衡达足以形成包含产物组分晶体和液体次要组分的再制浆流出物的时间。

[0019] 在另一个实施方案中,生产结晶产物的方法包括进行两个或更多个串联的结晶阶段的工艺,其中每个结晶阶段的工艺包括首先对含有液体次要组分和熔点高于液体次要组分的液体产物组分的液体进料流进行结晶。在结晶器中用足以使至少一部分液体产物组分结晶的温度操作,对液体进料流进行结晶以形成包含产物组分晶体和液体次要组分的浆料流出物。然后在过滤柱、洗涤柱、或离心机(但是至少要使用一个过滤柱)中至少部分地分离浆料流出物中的产物组分晶体和液体次要组分,以形成包含液体产物组分和液体次要组分的滤液,和包含产物组分晶体的富产物流。除了第一个结晶阶段之外,每个结晶阶段的液体进料流都包含来自前面的、上游结晶阶段的滤液。

[0020] 在还另一个实施方案中,从离心机滤液中回收固体产物的方法包括首先在离心机中至少部分地分离包含液体和分散的固体的浆料进料流,以至少形成高固体滤液和离心机滤饼。所述高固体滤液含有液体和分散的固体,其中基于高固相滤液的总重量,高固体滤液中分散固体的重量浓度为约 5 重量%至约 50 重量%;离心机滤饼含有液体和分散的固体,其中基于离心机滤饼的总重量,离心机滤饼中分散固体的重量浓度为 50 重量%以上。然后在过滤柱中至少部分地分离高固体滤液中的分散固体和液体,以形成包含液体的过滤柱滤液和包含分散固体的过滤柱滤饼,其中过滤柱滤饼所具有的分散固体的重量浓度高于过滤柱滤液的。

[0021] 可以使用上述实施方案中的任何一个来从包含邻-二甲苯、间-二甲苯、和/或乙苯的 C₈芳族烃的混合物中分离和纯化对-二甲苯(可将其结晶成固体形式)。如从前述

概要中可以明显看出的,所公开的工艺不仅限于从二甲苯异构体的混合物中纯化对-二甲苯;而是也适用于其中分子氧被认为是不想要的工艺污染物的任何固-液分离方法。

[0022] 通过阅览下面的详细说明,并与附图、实施例、以及所附的权利要求书相结合,本发明的另外的特征对于本领域的专业人员来说可以是显而易见的。

附图说明

[0023] 为了对本公开有更加完整的理解,应当参考下面的详细说明和附图,其中:

[0024] 图 1 的工艺流程图图示说明了使用两个再制浆阶段和过滤柱来回收固体(结晶的)产物组分的结晶/再制浆工艺;

[0025] 图 2 的工艺流程图图示说明了使用任意数量的再制浆阶段和过滤柱来回收固体(结晶的)产物组分的结晶/再制浆工艺;

[0026] 图 3 的工艺流程图图示说明了用于回收固体(结晶的)产物组分的结晶器与过滤柱的串联排列(series arrangement);和,

[0027] 图 4 的工艺流程图图示说明了用于从离心机滤液中回收固体(结晶的)产物组分的离心机与过滤柱的串联排列。

[0028] 虽然所公开的工艺可适用各种形式的实施方案,但是在附图中对本发明的具体实施方案进行了图示说明(而且将在下文中进行描述),从中应当理解到:本公开旨在进行示例说明,而没有旨在将本发明局限于本文中所述和图示说明的具体实施方案上。

具体实施方式

[0029] 总的来说,在本文中所公开的是在刻意防止分子氧进入工艺的条件下,能够从固-液浆料中分离固体的方法,其中分子氧(O_2)的存在可以有害地影响工艺效率、安全、和/或产物收率。因此,在本发明工艺的示范性一般性实施方案中,在防止分子氧进入工艺的条件下,从含有对-二甲苯、分子氧和其它二甲苯异构体的浆料中分离对-二甲苯和分子氧。优选在防止分子氧进入方法的条件下,在过滤柱中从浆料中分离对-二甲苯和分子氧,以产生含有对-二甲苯的滤饼,并产生含有液体产物组分的滤液,所述液体产物组分包含贫对-二甲苯的产物。

[0030] 在另一个示范性的一般性实施方案中,所述工艺是分离方法,其包括在防止分子氧进入所述分离方法的条件下,从含有对-二甲苯和其它二甲苯异构体的浆料中纯化对-二甲苯,以产生贫对-二甲苯的产物,并对分离的贫对-二甲苯的产物进行异构化。优选在防止分子氧进入分离方法的条件下,在过滤柱中从浆料中纯化对-二甲苯,以产生含有对-二甲苯的滤饼和含有液体产物组分的滤液,所述液体产物组分包含贫对-二甲苯的产物。

[0031] 根据这些示范性的一般性实施方案,所述滤液还可以包含排代流体。优选地,滤饼和滤液排代流体中的至少一种包含至少一部分引入工艺中的分子氧。当在本文中使用时,“至少一部分引入工艺中的分子氧”是指至少约 40%、优选至少约 45%、和更优选至少约 50%的引入工艺中的分子氧。而且,滤饼和滤液排代流体中的至少一种优选包含基本上所有引入工艺中的分子氧。当在本文中使用时,“基本上所有引入工艺中的分子氧”是指至少约 80%,优选至少约 90%,和更优选至少约 95%的引入工艺中的分子氧。

[0032] 在本文中公开的各种其它实施方案中,有涉及在明确规定保证分子氧不侵入工艺流的条件下,使用过滤柱来从固-液浆料中分离固体的工艺,例如在熔融结晶纯化工艺中。所述工艺使用下面所概括描述的几个单元操作。一个这样的实施方案包括以限制分子氧进入过滤柱滤液的方式来操作过滤柱。本公开的另一个实施方案包括使用与结晶/再制浆工艺组合的过滤柱,其中特定的实施方案涉及包括结晶器和过滤柱或者再制浆筒和过滤柱的亚组合(subcombination)。另外的实施方案包括使用与串联排列的结晶器组合的过滤柱。另一个实施方案包括使用与离心机组合的过滤柱,使通过离心机的残留固体回收至离心机滤液中。测试数据和模拟数据显示,根据本公开使用过滤柱的工艺有效地限制了分子氧进入工艺中,并进一步提高了工艺效率。

[0033] 本公开的一个优选实施方案包括用于在减少或防止分子氧进入工艺流动流(例如从负责纯化固体产物的单元操作中输出的一种或更多种流)的加工条件下,从浆料进料中纯化固体产物的工艺。作为本实施方案的实施例,所述工艺可以包括首先将含有要被分离的组分、排代流体、以及任选的冲洗流体的固/液浆料供给至过滤柱,所有三种所述流动流都基本上不含分子氧。

[0034] 所述固/液浆料进料包含要通过过滤柱被分离/回收的产物组分固体,和要从浆料进料中除去的液体次要组分。所公开的纯化工艺适用于分离分散在含有任何液体次要组分的浆料中的任何产物组分固体。当纯化工艺与结晶和/或再制浆步骤结合进行时,要被分离的两种组分具有熔点差异,而且产物组分固体可以是在上游结晶/再制浆步骤中通过对液相产物组分进行结晶而形成的产物组分晶体。在优选实施方案中,使用所公开的工艺(包括下面所描述的那些)来从其它烃中分离和纯化对-二甲苯,因此产物组分(无论是液体或固体/结晶的形式)优选包含对-二甲苯。同样地,液体次要组分优选包含邻-二甲苯、间-二甲苯、和/或乙苯。当在本文中使用时,提到液体次要组分时用的是单数形式的“组分”,但是可以指单个的化合物或可使用所公开的工艺从特定的产物组分中分离的化合物的集合。

[0035] 过滤柱是用于浓缩悬浮液的固-液分离设备。在美国专利申请公布 Nos. 2005/0056599 和 2007/0225539 中公开了合适的过滤柱的例子,通过参考特此将其公开内容纳入至本文中。合适的过滤柱包括空心圆筒,其含有具有规定的外径、并在所述空心圆筒内的轴向上延展的一个或多个管子。每个管子的壁包含至少一个过滤器,所述过滤器形成了管子内部与空心圆筒内部之间唯一的直接连接。过滤柱通过将悬浮液引入至过滤柱的第一个端,而在固-液悬浮液(例如固体产物组分悬浮在母液中)中从液体中分离固体。排代流体(例如与悬浮液的液体不能溶混的气体或液体)向过滤柱的第二端施加背压,这有助于使一部分悬浮液的液体通过过滤器进入管子内部以作为滤液(例如母液)从过滤柱的管子中被收回,从而在空心圆筒中和管子周围形成了固体的浓缩悬浮液(即床)。将固体的浓缩悬浮液,例如以含有少量悬浮液的液体(例如母液)和/或排代流体的浓缩的产物滤饼的形式,通过产物溢流槽从过滤柱的第二端收回。

[0036] 任选地,将冲洗流体供给至产物槽中以清理产物槽的堵塞物。优选地,当使用冲洗流体时,产物槽还包含再制浆区储料池,例如当冲洗流体包含再循环的悬浮液的液体(母液)和/或液体产物组分时。在这个过滤柱的再制浆实施方案中,再制浆区储料池执行了单独的再制浆筒的功能(参见下文)。与再制浆筒类似,浆料流出物通过再制浆过滤柱的第

一端处的出口离开再制浆过滤柱,所述浆料流出物具有的产物组分晶体分散于含有液体次要组分和一部分非结晶的液体产物组分的液体中。使用包含有再制浆区储料池的过滤柱是优选的结构,因为它是紧凑的,从而减少了工艺设备的部件数,并还允许将单元放置在地面上(on-grade)(即,与离心机相反,离心机依赖重力来运送它的滤饼而且必须被抬高)。当在本文中使用时,术语“过滤柱”是指上述一般性实施方案,以及进一步包含再制浆区储料池和冲洗流体的实施方案。

[0037] 通常,排代流体可以包括气体和/液体,优选每一种都是惰性的,且对于产物组分来说,是不能溶混的、和/或不能溶解的(例如,产物组分固体/晶体不可溶于排代流体中,而且液体产物/次要组分与排代流体不可溶混)。当产物组分包含对-二甲苯时,排代流体基本上不含分子氧(例如在液体排代流体中的溶解 O_2 、气态排代流体中的气态 O_2)。当产物组分包含对-二甲苯时,那么排代流体优选为选自氮、二氧化碳、氢、甲烷、乙烷、天然气、一种或更多种惰性气体(例如氦、氩、氙、氪)、及其混合物的气体。氮是特别优选的排代流体。氮气有效地除去存在于进料中的任何氧,而且理想地保证滤液中所含的氧少于进料中的。就氮气被再循环的程度来说,存在于这个再循环中的氧可以在重新使用再循环的氮气之前被除去;然而,将产生与这一程序相关的额外成本。

[0038] 一旦将浆料进料、排代流体、以及(任选的)冲洗流体引入至过滤柱中,浆料的产物组分固体和液体次要组分就在过滤柱中被分离,以形成滤液和滤饼。滤液含有液体次要组分和排代流体,而且它还可以含有低残留量的产物组分(例如,起初在浆料进料中的液体产物组分,和/或能够通过过滤柱滤器的微细产物组分固体)。滤饼主要由产物组分固体组成,但是还将通常含有没有通过过滤器进入滤液中的液体次要组分的残留部分。在对-二甲苯纯化工艺中,滤饼通常具有约15重量%至约20重量%的滤饼湿度,意思是滤饼含有约80重量%至约85重量%的固体对-二甲苯晶体和约15重量%至约20重量%的液体形式的混合的 C_8 烃。

[0039] 已发现以这种方式操作过滤柱可以提供与在工艺流动流(例如过滤柱滤液)中不存在(或防止引入)分子氧相关的工艺优势。已发现按照本文中公开的工艺条件操作的过滤柱使滤液的分子氧含量最低化,这有助于防止在异构化单元(反应器)中不利的焦化和堵塞。与其它固-液分离器(例如一些离心机)不同,按照本文所述的工艺条件操作的过滤柱保证滤液的分子氧浓度小于或等于浆料进料的分子氧浓度。因此,应当至少在环境压力下、和优选在超过环境压力的压力(例如约2psig至约30psig)下对过滤柱进行操作,以使滤液的分子氧含量最低化。在高度优选的操作中,在超过环境压力至少约0.5psi(即至少约0.5psig)、甚至更优选超过环境压力至少约1.5psi、还更优选超过环境压力至少约3psi、甚至更优选超过环境压力至少约5psi、还更优选超过环境压力至少约10psi、以及还更加优选超过环境压力至少约15psi的升高的压力下对过滤柱进行操作。用于操作过滤柱的高度优选的压力范围是超过环境压力约1.5psi至约3psi(即约1.5psig至约psig)。虽然超过环境压力的压力是保证没有分子氧进入的必要条件,但是过度超过环境压力的压力将不必要地使工艺的操作费用达到可能丧失所述工艺的经济效益的水平。而且,用于执行分离的容器将具有不得超过的压力等级,其有效地设置了可操作压力的上限,该上限在大多数情况下达不到,但仍然是适用的。因此,应当保持对压力的密切观察以享有本文提供的研究结果所可能实现的许多益处。

[0040] 本文中提到的分离步骤操作压力（或者上一段中描述的过滤柱压力）是指分离单元的各种部分（内部、进料入口、以及出口）可以操作的多个压力中的最低值。例如，在分离单元是过滤柱的情况下，要理解所述柱子不是等压的，且它的实际操作是基于压力梯度的。典型在柱中的三个位置测量压力以对所述梯度进行推断。浆料进料压力是三个压力中最高的。三个压力中第二高的是排代流体入口压力。三个压力中最低的是排代流体和滤液离开柱处的压力。柱内任何位置的压力都受到这些压力的最高和最低值的约束。因此，只要排代流体和滤液离开柱处的压力高于大气（环境）压力，那么就可以认为柱内任何其它地方的压力都高于大气（环境）压力。而且，只要柱（分离单元）中的压力超过大气（环境）压力，就可以防止分子氧的进入。

[0041] 通常，存在于从分离单元输出的贫产物（例如，贫对-二甲苯）流中的分子氧量与通过进料进入所述单元、并通过排代流体在单元中被洗提的这种氧的量相关。进入过滤柱的进料流应当基本上不含分子氧。按照本文中公开的工艺条件，过滤柱在超过环境压力的压力下操作，且不具有活动部件。当在本文中使用时，如果流所含的分子氧量（例如液体流中的溶解 O_2 、气体流中的气态 O_2 ），在转移至滤液（具体地说，是其液体次要组分）中时，不会不利地影响下游单元操作（例如异构化单元或置于异构化和分离单元之间的热交换器）的性能的话，那么所述流基本上不含分子氧。例如，基于流的总重量，每种过滤柱进料流优选含有以重量计约百万分之五份（ppm）或更低（更优选约 2ppm 或更低，甚至更优选约 1ppm 或更低）的分子氧，而且各个流可以完全不含分子氧。以这种方式进行操作时，过滤柱将不会使来自环境空气的分子氧侵入单元操作，并污染流经那里的工艺流。因此，基于过滤柱滤液的总重量，过滤柱滤液的分子氧浓度优选为以重量计约 2ppm 或更低（更优选以重量计约 0.7ppm 或更低，甚至更优选以重量计约 0.4ppm 或更低）。

[0042] 如上文所述，当将滤液（具体地说，是其液体次要组分）供给至化学反应器以将液体次要组分转变为产物组分时，例如在将邻-二甲苯、间-二甲苯、以及乙苯转变为对-二甲苯的催化异构化单元中，分子氧的低水平特别有益。（下面有更加详细的描述）。在异构化单元进料中的分子氧是污染物，其导致催化反应器和/或所述反应器的预热器的焦化和堵塞。参见，例如 W. T. Koetsier 和 J. van Leenen 的“《在二甲苯异构化反应器床中氧所导致的结垢》(Oxygen Induced Fouling in a Xylene Isomerization Reactor Bed,)”催化剂失活 (Catalyst Deactivation), 1987 (G. Delmon 和 G. F. Froment 合编)。

[0043] 图 1 图示说明了结晶/再制浆工艺 100，其使用结晶阶段 105，然后是第一个再制浆阶段 125 和第二个再制浆阶段 145，并与至少一个过滤柱连接，以从液体多组分进料中回收固体（结晶的）产物组分，随后可以对所述固体产物组分进行融化以形成基本上纯的液体产物组分。结晶阶段 105 包括结晶器 110 和分离单元 120。结晶阶段 105 之后是第一个再制浆阶段 125，其包括再制浆筒 130 和分离单元 140。第一再制浆阶段 125 之后是第二个（或“产物”或“最后的”）再制浆阶段 145，其包含再制浆筒 150 和分离单元 160。

[0044] 等同地，可以将结晶/再制浆工艺 100 看作是跟在结晶器 110（其向第一个分离/再制浆阶段进料）之后的一系列一个或更多个分离/再制浆阶段，接着是分离单元 160（其对来自最后的分离/再制浆阶段的产物流出物进行纯化）。在图 1 中，通过两个分离/再制浆阶段 115 和 135 进行了图示说明，但是一般的结晶/再制浆工艺 100 可以仅具有一个分离/再制浆阶段，或两个以上的分离/再制浆阶段。分离/再制浆阶段 115 包含分离单

元 120 和再制浆筒 130, 并且串联式地跟着分离 / 再制浆阶段 135, 其包含分离单元 140 和再制浆筒 150。

[0045] 结晶容器 (结晶器) 对具有至少两种可溶混的组分的上游液体进料进行冷却, 以回收液体进料组分之一。在美国专利 No. 3, 177, 265 中公开了熔融结晶纯化工艺的合适的例子, 通过参考特此将其公开内容纳入至本文中。所述液体进料包含要从进料中分离的液体产物组分和不期望与液体产物组分一起被回收的液体次要组分, 并被供给至结晶器的入口。液体产物组分的熔点高于液体次要组分的熔点。结晶器将液体进料流冷却至足以使至少一部分液体产物组分结晶的温度。对于特定的液体进料来说, 可以通过进料系统的共晶温度来对温度进行限制。因此, 结晶器优选在高于由产物和次要组分的混合物限定的共晶温度的温度下操作, 以避免次要组分与产物组分一起共同结晶。结晶器优选具有充足的体积 / 驻留时间, 以使在液体进料中的大部分液体产物组分结晶。浆料 (即固 - 液悬浮液) 流出物通过出口离开结晶器。所述浆料流出物具有分散于主要包含液体次要组分的液体中的基本上纯的产物组分晶体, 但还可能包含一部分未结晶的液体产物组分。

[0046] 再制浆筒对产物组分晶体的上游滤饼与含有附加 (液体) 产物组分的通常更热的稀释液流进行平衡, 以提供适于下游加工的浆料。在美国专利 No. 6, 565, 653 中描述了合适的再制浆筒, 通过参考特此将其公开内容纳入至本文中。将产物组分晶体的固体滤饼和含有液体产物与次要组分的液体稀释液供给至合适的再制浆筒的入口。可以分别将固体滤饼和液体稀释液添加至再制浆筒中 (即, 通过两条不同的进料管), 或可以将它们在再制浆筒的上游进行混合, 并通过一根进料管添加至其中。所述再制浆筒是容纳产物组分晶体的储料池, 而且具有充足的体积 / 驻留时间, 以在储料池中对产物组分晶体和液体产物组分进行平衡。优选在进行平衡时, 对再制浆筒的内容物进行搅动。浆料 (即固 - 液悬浮液) 流出物通过出口离开再制浆筒。所述浆料流出物具有分散于液体中的产物组分晶体, 所述液体包含液体次要组分和一部分未结晶的液体产物组分。

[0047] 通常, 单个的分离单元可以是过滤柱、洗涤柱、或 (本文描述的) 离心机, 或在本领域中已知的任何其它类型的固 - 液分离器。在根据本公开的实施方案中, 分离单元中至少有一个是过滤柱, 且优选在至少一个非产物 (或非最后) 再制浆阶段中使用过滤柱。例如, 在图 1 中图示说明的实施方案中, 分离单元 120、140、以及 160 中的至少一个是过滤柱, 且过滤柱优选用作分离单元 120 和 140 中的任何一个或两个。相反, 分离单元 160 优选为非过滤柱, 例如洗涤柱或离心机。

[0048] 根据它们所赋予的多种工艺效率, 过滤柱是优选的上游 (即非产物阶段) 分离单元。例如, 与离心机相比, 过滤柱不具有转动部件 (因此简化了结构和维护), 它们向工艺流体传递的机械能较少 (因此降低了制冷成本, 和在离心机滤饼中由于产物晶体融化所导致的产物流失), 而且根据滤液中较低的固体含量, 它们具有比离心机更高的回收率。另外, 通过改变排代流体的量, 过滤柱使滤饼的湿度更容易调整, 而且可以使用它们来产生空间上更为紧凑的工艺, 和 / 或通过用过滤柱取代离心机来增加现有工艺的容量。而且, 已发现在本文中公开的某些操作条件下, 过滤柱消除了氧进入工艺流。与洗涤柱相比, 不存在转动部件同样是个优势, 因为洗涤柱通常具有转动部件, 或以洗涤柱每单位体积中相对低的通过量为代价来省略转动部件。另外, 过滤柱在相当的条件将具有更高的通过量, 而且将在比洗涤柱更宽的温度范围内进行操作。

[0049] 相反,优选将非过滤柱用作工艺的产物阶段中的分离单元。典型地,与过滤柱相比,洗涤柱和离心机提供了更高纯度的产物流,因此产物流在下游的贮存或使用之前需要的额外加工较少。虽然过滤柱通常在它的产物流中回收更大部分的进入分离单元的产物组分晶体,但是过滤柱还典型地在它的产物流中回收更大部分的液体次要组分。

[0050] 洗涤柱(或液压洗涤柱)是用于浓缩悬浮液的固-液分离装置。在美国专利 Nos. 4,734,102 和 4,735,781 中公开了合适的洗涤柱的例子,通过参考特此将其公开内容纳入至本文中。洗涤柱包括空心圆筒,所述圆筒含有具有规定的外径、并在所述空心圆筒内的轴向上延展的一个或多个管子。每个管子的壁包含至少一个过滤器,所述过滤器形成了管子内部与空心圆筒内部之间唯一的直接连接。洗涤柱通过将悬浮液引入洗涤柱的第一端,并以与悬浮液相反的流向将洗涤液引入洗涤柱的第二端,从而在固-液悬浮液(例如悬浮在母液中的固体产物组分)中从液体中分离固体,因此在空心圆筒中和管子周围形成了床。来自悬浮液的滤液(例如母液)通过过滤管的过滤器逸入管子的内部,然后从洗涤柱中被收回(例如,从洗涤柱的第一端)。将产物组分固体的浓缩悬浮液从洗涤柱的第二端收回。在洗涤柱的第二端引入的洗涤液对固体的浓缩悬浮液进行再制浆,并可以熔化一些被回收的固体。当使用洗涤柱来分离/纯化来源于熔融结晶工艺的悬浮液时,洗涤液包含来自悬浮液的熔化的晶体产物。

[0051] 对于适合用作固-液分离器的离心机没有特别的限制,且包括在本领域中所公知的那些,例如过滤式离心机,尤其是沉降过滤式、无孔转鼓式(solid-bowl)、和/或推送型离心机(pusher centrifuge)。合适的离心机通常包含用于要被分离的固-液悬浮液(例如固体产物组分悬浮于母液中)的入口、用于浓缩的固体悬浮液(例如产物滤饼)的第一个出口、以及用于输入悬浮液的滤出液(例如母液)的第二个出口。在一些实施方案中(例如,当使用沉降过滤式离心机时),离心机包含用于输入悬浮液的滤出液的第三个出口,其中第二和第三个出口流在各自所含的固体(例如残留的、未回收的产物组分)的相对量上不同。在这样的实施方案中,第二个出口可以是低固体的滤液流,且第三个出口可以是高固体的滤液流。

[0052] 在图 1 中图示说明的实施方案中,产物组分纯化和回收工艺开始于将液体进料流 204 供给至结晶器 110 中。如上所述,进料流 204 包含液体产物组分和液体次要组分,其中液体产物组分具有高于液体次要组分的熔点。虽然进料流 204 在液体产物次要组分之间通常可以具有任何期望的分配,但是用于纯化对-二甲苯的优选的进料流 204 包含约 10 重量%至约 30 重量%(更优选约 15 重量%至约 25 重量%)的对-二甲苯。在足以使来自液体进料流 204 的至少一部分液体产物组分结晶的温度下操作结晶器 110,以形成浆料流出物 208,其包含产物组分晶体和液体次要组分。例如,当进料流 204 包含约 22wt. 至约 23 重量%的对-二甲苯时,在大气压下合适的结晶温度为约 -89°F (-67°C),或比约 -91°F (-68°C)的二元共晶温度高约 2°F (1.1°C)。结晶温度通常将根据存在于再循环至进料流 204 的任何流中的对-二甲苯的量而变化。在连续的对-二甲苯纯化工艺中,在结晶器 110 中的滞留时间优选要足以使进料流 204 中的大部分液体产物组分结晶,例如使进料流 204 中至少约 50 重量%(更优选至少约 70 重量%)的液体产物组分结晶。

[0053] 然后将浆料流出物 208 供给至分离单元 120,其在优选实施方案中是过滤柱,但也可以是洗涤柱或离心机。过滤柱 120 至少部分地分离浆料流出物 208 中的产物组分晶体和

液体次要组分,以形成滤饼 212 和滤液 216。滤饼 212 主要是产物组分晶体的固体滤饼。优选地,基本上所有来自浆料流出物 208 的产物组分晶体都在滤饼 212 中被回收,且滤饼 212 具有大于滤液 216 的产物组分重量浓度(即混合的液体和固体)。滤饼 212 还包含少量液体,所述液体通常包含液体次要组分和液体产物组分。具体地说,基于包含任何液体的滤饼的总重量,滤饼 212 优选包含约 50 重量%至约 99 重量%(更优选约 75 重量%至约 88 重量%)的产物组分晶体。滤液 216 主要是液体次要组分的液流,而且优选来自浆料流出物 208 的基本上所有液体次要组分都在滤液 216 中被回收。然而,滤液 216 可以包含少量的液体产物组分和/或产物组分晶体。通常,滤液 216 可以作为废弃流被丢弃,或者,优选地,被再循环以进一步加工。过滤柱 120 优选包含另外的排代流体进料流(未显示),以提供驱动力,从浆料流出物 208 中排代出液体产物和次要组分以形成滤液 216。

[0054] 然后将滤饼 212 和再制浆稀释液 240 通过流 220 供给至第一个再制浆筒 130 中。再制浆稀释液 240 是包含液体产物组分和液体次要组分的液流。如图 1 中所示,将滤饼 212 和再制浆稀释液 240 在第一个再制浆筒 130 的上游进行混合,然后通过单股流 220 向其中进料。然而,在一个供选的实施方式(未显示)中,可将滤饼 212 和再制浆稀释液 240 作为两股分开的流供给至第一个再制浆筒 130 中。

[0055] 在另一个实施方式(未显示)中,上游分离单元 120 可以是离心机。在这个例子中,供给至第一再制浆筒 130 中的离心机流出物与滤饼 212 类似(即,主要是产物组分晶体的固体滤饼,含有少量液体次要组分和液体产物组分)。

[0056] 再制浆筒 130 是含有固-液浆料的储料池,所述固-液浆料包含产物组分晶体、液体产物组分、以及液体次要组分。在再制浆筒 130 中,将产物组分晶体与液体产物和次要组分平衡到足以形成再制浆流出物 224 的时间。所述平衡相对于滤饼 212 的温度来温暖再制浆流出物。在连续工艺中,可以对再制浆筒 130 的体积、滤饼 212 和再制浆稀释液 240 的进料速度进行选择,以提供足够的驻留时间用于平衡。

[0057] 然后将再制浆流出物 224 供给至分离单元 140,其操作与分离单元 120 类似。分离单元 140 可以是过滤柱、洗涤柱、或离心机。优选地,分离单元 140 是过滤柱。对过滤柱 140 进行与过滤柱 120 类似的操作,以形成具有与滤饼 212 相似的成分的滤饼 228,和含有液体产物组分和液体次要组分的滤液 232。虽然滤液 232 可以作为废弃流被丢弃,但是优选将其再循环以进一步加工。如图 1 中所示,将滤液 232 的 236 部分作为再制浆稀释液 240 再循环至再制浆筒 130 中(在该情况下,滤液 232 包含至少一些液体产物组分),并将滤液 232 的 244 部分作为液体进料流 204 的提供者(contributor)再循环至结晶器 110 中。可以使用稀释液加热器 242 对再制浆稀释液 240 进行加热,以提供经过选择的热输入,从而将再制浆筒 130 中固-液浆料的所得温度调整至期望值。

[0058] 然后通过流 248 将滤饼 228 和再制浆稀释液 272 供给至第二个再制浆筒 150 中。对第二个再制浆筒 150 进行与第一个再制浆筒 130 类似的操作,因此形成了再制浆流出物 252,其包含产物组分晶体、液体产物组分、以及液体次要组分。

[0059] 然后将再制浆流出物 252 供给至图 1 所示的实施方式中最终的分离单元 160 中。最终的分离单元 160 优选为过滤柱以外的固-液分离器,例如洗涤柱或离心机。分离单元 160 包含作为第一输出物的滤液 268(与其它的上游滤液 216 和 232 类似)。滤液 268 是含有液体产物组分和液体次要组分的液流,但是它可包含少量的产物组分晶体。虽然可将滤

液 268 作为废弃流丢弃,但是优选将其再循环以进一步加工。如图 1 中所示,将一部分滤液 268 作为再制浆稀释液 272 再循环至第二个再制浆筒 150 中,并将滤液 268 的 276 部分作为再制浆稀释液 240 的提供物再循环至第一个再制浆筒 130 中。可以使用稀释液加热器 274 对再制浆稀释液 272 进行加热,以提供经过选择的热输入,从而将再制浆筒 150 中固-液浆料的所得温度调整至期望值。分离单元 160 还包含产物流 256。所述产物流 256 可以主要包含产物组分晶体,以及一些液体产物组分(例如,当分离单元 160 是离心机时所形成的洗过的滤饼),或者它可包含产物组分晶体和液体产物组分二者中的大部分(例如,当分离单元 160 是洗涤柱时所形成的洗过的浆料输出物)。优选使用加热器 170 来熔化产物流 256 中任何剩余的产物组分晶体。优选将一部分熔化的产物流 256 作为洗涤液 260 再循环至分离单元 160 中,并将一部分作为终产物流 264 收回,所述终产物流 264 是纯化的液体产物组分。优选地,洗涤液 260 和 / 或终产物流 264 含有重量浓度为至少约 99.5 重量%(优选至少约 99.7 重量%,更优选至少约 99.8 重量%,例如约 99.9 重量%)的液体产物组分。

[0060] 可以通过将来自结晶阶段分离单元的滤液再循环至可将至少一部分液体次要组分转变为液体产物组分的化学反应器中,然后可将其再循环至结晶阶段 105,以增加所公开工艺的收率。例如,当使用所公开的工艺来分离和纯化对-二甲苯时,优选将来自分离单元 120 的滤液 216 再循环至异构化单元 180(即化学反应器),以将液体次要组分(即-邻二甲苯、间-二甲苯、和 / 或乙苯)转变为液体产物组分(即对-二甲苯),从而增加了整个工艺 100 的潜在收率。异构化单元 180 通常包含用于将邻-二甲苯、间-二甲苯、和 / 或乙苯催化转变为对-二甲苯的反应器,以及用于 C_8 芳族烃产物流与更重和更轻的组分分离的蒸馏单元。异构化和蒸馏的细节在本领域中是已知的,例如在美国专利 No. 5, 284, 992 中所描述的,通过参考特此将其公开内容纳入至本文中。

[0061] 如图 1 中所示,将对-二甲苯贫化(即贫-对-二甲苯)的滤液 216(例如,包含最高约 15 重量%的对-二甲苯)和氢进料 280 供给至异构化单元 180 中。当涉及描述单元操作流使用时,形容词“对-二甲苯贫化的”、“贫对-二甲苯的”、及其变化形式是指从单元操作输出的流,其所含的对-二甲苯少于供给至该单元操作中的流所含的。异构化单元 180 中的催化反应将输入的邻-二甲苯、间-二甲苯、和 / 或乙苯转变为对-二甲苯,而且还产生了更重和更轻的烃类组分。将反应产物在异构化单元 180 的蒸馏部分进行分离,以形成轻质烃废料流 288(例如,包含 C_1 至 C_7 脂族和芳族烃)、重质烃流 290(例如,包含 C_9 和更高的脂族和芳族烃)、以及异构物 284。异构物流 284 通常包含下列 C_8 芳族烃的混合物:约 20 重量%至约 25 重量%(例如约 22 重量%)的对-二甲苯、约 15 重量%至约 30 重量%的邻-二甲苯、约 40 重量%至约 55 重量%的间-二甲苯、以及约 5 重量%至约 15 重量%的乙苯。如图 1 中所示,将异构物流 284 与混合的二甲苯进料 292 混合,以形成结晶阶段的进料 296。然后将结晶阶段进料 296 和滤液 232 的再循环部分 244 混合,以形成进入结晶器 110 的液体进料流 204。

[0062] 虽然图 1 中所示的使用过滤柱的结晶 / 再制浆工艺的所述实施方案包括结晶阶段,以及串联式地跟在其后的两个再制浆阶段,但是所公开的工艺不局限于此。图 2 图示说明了使用过滤柱的普通的结晶 / 再制浆工艺,其包括结晶阶段 305、串联式地跟在其后的任意数量 n 的中间再制浆阶段 325、以及最终的再制浆阶段 345。包括零在内的任何数量的中间再制浆阶段 325 都是可能的(即 $n \geq 0$, 其中 $n = 0$ 代表仅有一个再制浆过程),使得纯

化 / 分离阶段的最小数量是两个 : 结晶阶段 305, 接着是最终的再制浆阶段 345。增加再制浆阶段数量的一个益处是可以更具能量效率地获得指定的产物纯度, 或者, 以相等的能量输入获得更高的产物纯度。除了再制浆阶段数量的可能差别之外, 在图 1 和 2 中编号相同的单元操作和流具有类似的功能, 且不再进行任何更加详细的描述。

[0063] 例如, 在结晶阶段 305 中, 图 2 的结晶器 310 在功能上与上述图 1 的结晶器 110 类似, 具有进料流 404 和浆料流出物 408。然后将浆料流出物 408 供给至分离单元 320 (优选为过滤柱), 分离单元 320 至少部分地分离浆料流出物 408 中的产物组分晶体和液体次要组分, 以形成滤饼 412 和滤液 416。

[0064] 如图 2 中所示, 每个再制浆阶段 325_n 的再制浆进料流都包含来自前面的、上游纯化或再制浆阶段的富产物流。如下可以对此加以更为容易地设想 : 考虑 $n = 3$ 的工艺, 并预想在三个再制浆阶段中间的那个阶段、即再制浆阶段 325_2 中的各种工艺流。在该中间的再制浆阶段 325_2 中, 进入再制浆筒 330_2 的进料 420_2 包含来自上游滤饼 428_1 的提供物。在该中间的再制浆阶段 325_2 中, 然后将再制浆流出物 424_2 供给至分离单元 340_2 (优选为过滤柱), 以形成下游滤饼 428_2 和滤液 432_2 。更笼统地进行考虑 : 在 n^{th} 再制浆阶段 325 中, 进入再制浆筒 330 的进料 420 包含来自上游滤饼 (即, 当 $n = 1$ 时的滤饼 412 , 且富产物流是结晶阶段 305 的输出物 ; 或当 $n \geq 2$ 时的上游滤饼 428 , 且富产物流是 $(n-1)^{\text{th}}$ 再制浆阶段 325 的输出物) 的提供物。在 n^{th} 再制浆阶段 325 内, 然后将再制浆流出物 424 供给至分离单元 340 (优选为过滤柱), 以形成滤饼 428 和滤液 432 。优选地, 每个再制浆阶段的再制浆稀释液都包含来自同一再制浆阶段和随后的下游再制浆阶段中至少一个的再制浆阶段滤液的再循环部分。再设想一下其中 $n = 3$ 的工艺, 并预想在三个再制浆阶段中间的那个阶段 (即再制浆阶段 325_2) 中的各种工艺流 : 在中间再制浆阶段 325_2 中, 将滤液 432_2 的 436_2 部分作为再制浆稀释液 440_2 (被加热, 例如通过再制浆加热器 442_2) 再循环至再制浆筒 330_2 中。将滤液 432_2 的 444_2 部分向上游再循环至第一个再制浆阶段 325_1 的再制浆筒 330_1 中。在图 2 的图示说明中更加笼统地进行考虑 : 在 n^{th} 再制浆阶段 325 中, 将滤液 432 的 436 部分作为再制浆稀释液 440 (被加热, 例如通过再制浆加热器 442) 再循环至再制浆筒 330 中, 并将滤液 432 的 444 部分向上游再循环至结晶器 310 (即, 当 $n = 1$ 时), 或至 $(n-1)^{\text{th}}$ 再制浆阶段 325 的再制浆筒 330 中 (即当 $n \geq 2$ 时, 通过流 476)。

[0065] 在最终的再制浆阶段 345 中, 将来自前面的中间再制浆阶段 325 的滤饼 428 和再制浆稀释液 472 通过流 448 供给至再制浆筒 350 中。然后将来自再制浆筒 350 的再制浆流出物 452 供给至分离单元 360 (优选为洗涤柱或离心机), 以形成产物流 456 和滤液 468 。优选地, 将一部分滤液 468 作为再制浆稀释液 472 (被加热, 例如通过再制浆加热器 474) 再循环至再制浆筒 350 , 并将滤液 468 的 476 部分作为再制浆稀释液 440 的提供物向上游再循环至前面的中间再制浆阶段 325 。优选使用加热器 370 来熔化产物流 456 中的任何剩余的产物组分晶体。优选将一部分熔化的产物流 456 作为洗涤液 460 再循环至分离单元 360 , 并将一部分作为最终产物流 464 收回, 所述最终产物流 464 是纯化的液体产物组分流。

[0066] 图 3 图示说明了本公开的另一个实施方案, 其包含多阶段结晶工艺 500。所述工艺 500 包含串联排列的至少两个结晶阶段, 例如 : 第一个结晶阶段 505 , 接着是第二个结晶阶段 525 , 并与过滤柱连接, 以从液体多组分进料中回收固体 (结晶的) 产物组分 (例如, 从邻 - 二甲苯、间 - 二甲苯、和 / 或乙苯中分离和纯化对 - 二甲苯)。第一个结晶阶段 505 包

含结晶器 510 和分离单元 520。类似地,第二个结晶阶段 525 包含结晶器 530 和分离单元 540。分离单元 520 和 540 中至少有一个是过滤柱。另一个可以是过滤柱,或者它可以是过滤柱以外的其它装置,例如洗涤柱或离心机。

[0067] 与图 1 的实施方案类似,所述产物组分纯化和回收工艺开始于将液体进料流 604 供给至结晶器 510 中。液体进料流 604 包含液体产物组分和液体次要组分,其中液体产物组分具有高于液体次要组分的熔点。与结晶器 110 类似,结晶器 510 在足以使来自液体进料流 604 的至少一部分液体产物组分结晶的温度下操作,以形成包含产物组分晶体和液体次要组分的浆料流出物 608。

[0068] 然后将浆料流出物 608 供给至过滤柱 520,以至部分地分离浆料流出物 608 的产物组分晶体和液体次要组分,以形成滤饼 612 和滤液 616。所述滤饼 612 主要是产物组分晶体的固体滤饼。优选地,来自浆料流出物 608 的基本上所有的产物组分晶体都在滤饼 612 中被回收,且滤饼 612 所具有的产物组分(即,包含液体和固体)的重量浓度高于滤液 616 的。可将滤饼 612 作为产物流从工艺 500 中收回,或如果需要可对其进行进一步纯化。滤液 616 主要是液体次要组分的液流,且优选来自浆料流出物 608 的基本上所有的液体次要组分都在滤液 616 中被回收。然而,滤液 616 可以包含液体产物组分和/或产物组分晶体。

[0069] 在第二个结晶阶段 525(和任何其它随后的结晶阶段)中,液体进料流包含来自前面的、上游结晶阶段的滤液。因此,如图所示,将滤液 616 供给至结晶器 530 以形成浆料流出物 620,将所述浆料流出物 620 在过滤柱 540 中分离为滤饼 624 和滤液 628。

[0070] 在串联排列的结晶器中(或在上述结晶/再制浆实施方案中)使用过滤柱替代离心机的益处是,过滤柱向滤液中添加的能量(热)要比离心机明显少。具体地说,在分离过程中离心机的机械作用向产物组分晶体传递了热能,导致一部分晶体熔化,从而降低了离心机滤饼中产物组分晶体的回收率。相比之下,在过滤柱的正常操作过程中所产生的热极少至没有,从而防止了熔化损失,并提高了产物组分晶体的回收率。此外,并且如上面所详细说明的,已发现在本文所公开的条件操作时,某些分离步骤(例如,使用过滤柱的)在对-二甲苯制造工艺中,有利地和理想地限制了分子氧进入各种工艺流。

[0071] 图 4 图示说明了本公开的又一种实施方案,其包含多阶段固-液分离方法 700。所述工艺 700 包含离心机 710 加上后面串联式地连接的过滤柱 720 的排列。在这个另外的实施方案中,过滤柱 720 可以增加原本可能在离心机滤液流中被丢失的固体的回收。

[0072] 在图 4 中,将包含液体和分散的固体的浆料进料 804 进至离心机 710(例如沉降过滤式离心机)。离心机 710 至少部分地分离浆料进料 804 的组分,形成以下三种输出流:包含液体和 50 重量%以上的分散固体的离心机滤饼 808、包含约 5 重量%或更低的分散固体的低固体滤液 812、以及包含液体和约 5 重量%至约 50 重量%(例如至少约 10 重量%)的分散固体的高固体滤液 816。然后将高固体滤液 816 供给至过滤柱 720,以形成包含分散固体的过滤柱滤饼 820,和包含液体的过滤柱滤液 824。过滤柱滤饼 820 所具有的分散固体的重量浓度高于过滤柱滤液 824。

[0073] 通常,可将离心机滤饼 808 和过滤柱滤饼 820 作为产物流收回,并对其进行传送以进一步加工(例如纯化、熔化、贮存)。可将低固体滤液 812 和过滤柱滤液 824 作为废料流收回,或进行进一步加工。例如,当把图 4 的实施方案运用于分离和纯化对-二甲苯的工艺

时（即，分散的固体是对 - 二甲苯晶体，且液体是包括液体对 - 二甲苯在内的 C₈ 烃的混合物），可将相对贫对 - 二甲苯的滤液 812 和 824 送至异构化单元，以产生更多的对 - 二甲苯，然后将其再循环至分离 / 纯化工艺（例如，如上所述的）。

[0074] 在所公开的工艺（及其各种实施方案）中包括了本领域的专业人员所理解的合适的加工设备以及执行所述工艺所需的控制。这样的加工设备包括，但不限于合适的管道、阀门、单元操作设备（例如具有合适的入口和出口的反应容器、热交换器、分离单元等）、相关的工艺控制设备、以及质量控制设备。而且，本领域的专业人员应当容易地理解：本文中所述的主要单元操作，例如在图 1 中的，下列可以使用相似的设备平行地进行：分离单元 120、140、以及 160；加热器 170、242、以及 274；以及再制浆筒 130 和 150。在本文中对其它加工设备，尤其是特别优选的，进行了详细的说明。

[0075] 实施例

[0076] 提供了下列实施例来对本发明进行示例说明，但没有打算用它们来限制本发明的范围。

[0077] 实施例 1

[0078] 对不同的固 - 液分离器的浆料进料和滤液的液体次要组分输出流进行测试，以测量所述分离器对于分离器工艺流的分子氧含量的影响。使用 ORBISPHERE2611E 型氧分析仪（获自 Hach Ultra, Geneva, 瑞士）来进行氧测量，使用具有 20.9% 的氧含量的空气对所述氧分析仪进行校准。在进行氧测量之前将样品温暖至 25°C，并在所有的测试中都使用封闭式样品系统（即完全与大气中的氧隔离）。

[0079] 测试了在对 - 二甲苯纯化工艺中使用氮作为排代流体并作为第一阶段分离单元（即与图 1 中的分离单元 120 类似）来操作的过滤柱。经过约一天的时间来分析过滤柱浆料进料和滤液的分子氧含量。经过所述测试时间，数据（总结在表 1 中）显示没有氧进入过滤柱中。数据显示过滤柱除去了一些存在于进料中的氧，使得过滤柱滤液的液体次要组分具有低于进料的氧水平。具体地说，进料含有以重量计约百万分之 1.5 份（ppm）的氧，而滤液液体次要组分含有小于约 0.4ppm 的氧。滤液液体次要组分中相对低的氧含量使滤液液体次要组分特别适于再循环至异构化单元用于进一步的对 - 二甲苯生产。过滤柱的压力测量以磅 / 平方英寸表压（psig）为单位来记录，从而消除了记录大气 / 环境压力的必要性。

[0080] 表 1- 过滤柱流的分子氧含量和过滤柱的操作压力

[0081]

测量时间	过滤柱中的 O ₂ (ppm)		过滤柱压力 (psig)		
	进料	滤液	输入的浆料进料	输入的 N ₂	输出的滤液和 N ₂
0.00 小时	1.84	0.38	~150	~50	~2.5
19.67 小时	1.41	0.30	~100	~40	~2
25.25 小时	1.37	0.30	~100	~55	~2

[0082] 作为对照，还测试了在对 - 二甲苯纯化工艺中作为第一阶段分离单元（与图 1 中

的分离单元 120 类似) 来操作的传统离心机。对两种离心机的浆料进料和滤液进行了分子氧含量的分析。在稳态操作中和当周期性地将它们对大气开放以维护和修理时, 传统的高速离心机都会使氧进入工艺中。与过滤柱相比, 数据 (总结在表 2 中) 表明传统离心机引入了氧。具体地说, 氧含量从离心机进料中的 0.15ppm 增加至离心机滤液中的约 0.7ppm 以上 (例如, 约 0.8ppm 至约 1.5ppm)。因为与过滤柱相比, 滤液的氧含量增加了, 所以在没有进一步的工艺步骤来降低氧含量的情况下, 将离心机滤液供给至异构化单元用于对 - 二甲苯的生产可能会导致异构化单元及其预热器发生显著的焦化和 / 或堵塞。

[0083] 表 2- 离心机流的分子氧含量

	离心机#	离心机进料中的 O ₂ (ppm)	离心机滤液中的 O ₂ (ppm)
[0084]	1	0.15	0.76
	2	0.15	1.51

[0085] 实施例 2

[0086] 对用于纯化对 - 二甲苯的结晶 / 双 - 再制浆工艺 (即, 如图 1 中所示的) 进行模拟, 以与使用过滤柱分离单元替代离心机相关的工艺效率进行比较。表 3 显示了图 1 的工艺的质量平衡 (mass balance) 信息, 在所述工艺中分离单元 120 和 140 都是过滤柱, 且分离单元 160 是洗涤柱。表 4 显示了用于图 1 的工艺的质量平衡信息, 在所述工艺中所有分离单元 120、140、以及 160 都是离心机。在表 3 和 4 中, “流编号” 是指与图 1 中标记相同的流。“组合物” 输入包含来自于流中的任何固体和 / 或液体相的指定组分的提供物。“其它的 C₈” 组合物输入包含邻 - 二甲苯、间 - 二甲苯、乙苯、以及任何其它残留的脂族和芳族烃。每个工艺通常在每个阶段出口产生对 - 二甲苯的纯度增加的流 (例如, 在过滤柱工艺的流 264 中, 对 - 二甲苯纯度最高达 99.9 重量%), 并产生相对富含间 - 二甲苯、邻 - 二甲苯、以及乙苯的滤液流 216。

[0087] 表 3- 使用过滤柱的对 - 二甲苯纯化工艺

	流编号	296	216	264	292
	温度 (°F)	97.5	74.6	80.0	
	流速 (lb/hr)				
	净流	710.9	610.9	100.0	130.4
	对-二甲苯	148.6	48.9	99.9	23.2
	组合物 (重量%)				
	对-二甲苯	20.9	8.0	99.9	17.8
	其它	79.1	92.0	0.1	82.2

[0089] 表 4- 使用离心机的对 - 二甲苯纯化工艺

[0090]

流编号	296	216	264	292
温度 (°F)	97.5	73.1	80.0	
流速 (lb/hr)				
净流	732.3	632.3	100.0	130.7
对-二甲苯	153.1	53.1	99.85	23.3
组合物 (重量%)				
对-二甲苯	20.9	8.4	99.85	17.8
其它	79.1	91.6	0.15	82.2

[0091] 表 3 和 4 中所列出的值是在最终产物流 264 中产生的 100Ib/hr 对 - 二甲苯的基础上,根据物料平衡原则 (material balance principles) 计算出的。进入各个固 - 液分离单元 120、140、以及 160 的进料流的分配可以 (并且已经) 根据送至每个分离单元的滤饼和滤液中的固体的规定重量分数来确定。在结晶器 110 和再制浆筒 130 和 150 中固体的形成 (即,由于对 - 二甲苯的结晶) 是建立在假设热平衡的基础上的。

[0092] 表 5 显示了过滤柱工艺 (表 3) 和离心机工艺 (表 4) 之间的整体工艺特性的对比。作为工艺效率参数,“纯度”是指最终产物流 264 中对 - 二甲苯的浓度,“回收率 (recovery)”是指与结晶阶段进料 296 中对 - 二甲苯的量相比,最终产物流 264 中的对 - 二甲苯的量,且“收率”是指与混合的二甲苯进料 292 中的烃量相比,最终产物流 264 中的对 - 二甲苯的量。“异构化单元进料”是指在最终产物流 264 中产生的每单位对 - 二甲苯中,通过滤液 216 供给至异构化单元 180 的烃总量。“结晶器负荷”是指结晶器单元操作的冷却负荷。“异构化单元进料”和“结晶器负荷”都是无量纲的 (dimensionless) 值,通过计算出的离心机例子的进料 / 负荷来归一化。与供给至结晶器 110 的组合物相关的二元共晶温度也显示于表 5 中。

[0093] 表 5- 对 - 二甲苯纯化工艺的比较

工艺参数		过滤柱	离心机	差别%
对-二甲苯效率(重量%)				
对-二甲苯纯度		99.9	99.85	
对-二甲苯每程回收率		67.2	65.2	
对-二甲苯收率		76.6	76.4	
异构化单元进料	(-)	0.966	1.000	-3.4%
结晶器负荷	(-)	0.973	1.000	-2.7%
二元共晶	(°F)	-90.9	-90.9	

[0095] 表 5 的数据显示了,与使用传统的离心机固 - 液分离技术的类似工艺相比,在依照本文所公开的工艺条件的对 - 二甲苯纯化工艺中,使用过滤和洗涤柱的工艺优势。通常,在本文所公开的条件 (例如过滤柱工艺) 下操作的过滤柱工艺更加高效,从而导致了更高的对 - 二甲苯终产物纯度、回收率、以及收率。过滤柱工艺还显著降低了施加在异构化单元 180 上的负荷。对于离心机工艺,滤液 216 的对 - 二甲苯浓度增加了 0.4 重量%的对 - 二甲

苯,这意味着更大一部分的对-二甲苯未被回收,且不必要地在离心机工艺中再循环(即,与过滤柱工艺相比,多出约8.6%的对-二甲苯进行再循环)。例如,通过在离心机中产生的机械热可以导致这一损失,所述机械热可以熔化一些在结晶器110中结晶的固体对-二甲苯,从而导致一部分对-二甲苯被送至滤液216中,而不是在滤饼212中被回收。在本文所公开的条件,当使用过滤柱时,进入异构化单元180的再循环物质的流速降低(即3.4%降低)导致异构化单元180的操作成本降低了。过滤柱工艺还更具能效,具有更低的结晶器制冷负荷(即2.7%的降低)。这些效率超过了过滤柱通常产生比离心机更湿的产物滤饼这一事实所伴随的任何低效率。

[0096] 因为其它的修改和改变为了适合具体操作要求和环境而异对于本领域的专业人员来说是显而易见的,所以不认为本发明局限于为了公开的目的所选择的实施例,而且本发明覆盖了不构成背离本发明的真实精神和范围的所有改变和修改。

[0097] 因此,前面给出的描述仅仅是为了清晰的理解,不应该从中理解到不必要的限制,因为在本发明范围内的修改对本领域的普通技术人员来说可以是显而易见的。

[0098] 整篇说明书中,在将组合物、工艺、或设备描述为包含组分、步骤、或材料的地方,除非进行了其它描述,否则认为所述组合物、工艺、或设备还可以包含所述组分或材料的任何组合、基本上由所述任何组合组成、或由所述任何组合组成。如本领域的普通技术人员根据前面的公开所应理解的,认为组分的组合包括同质和/或异质的混合物。

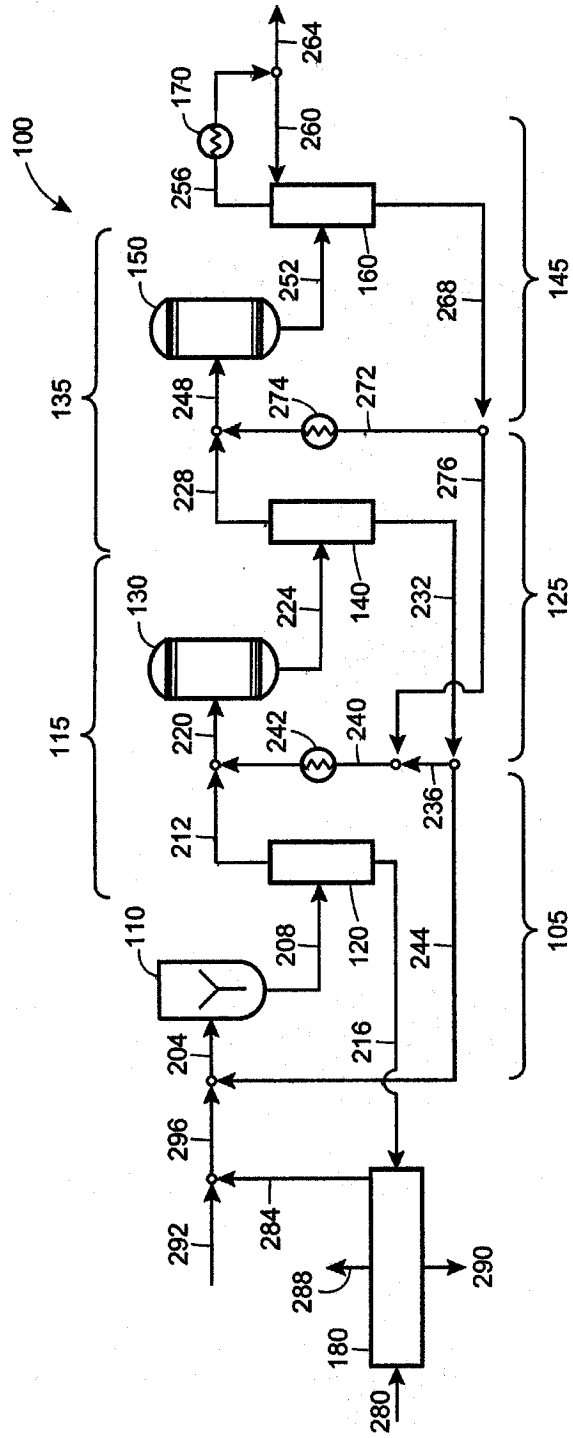


图 1

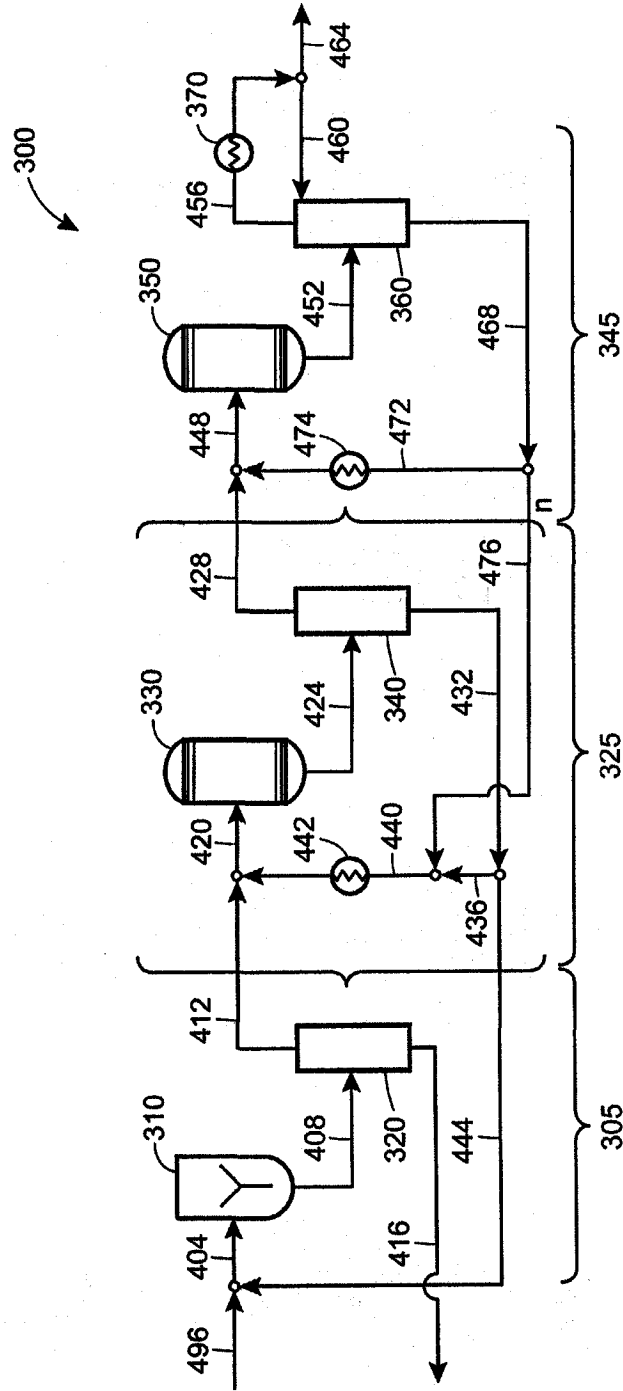


图 2

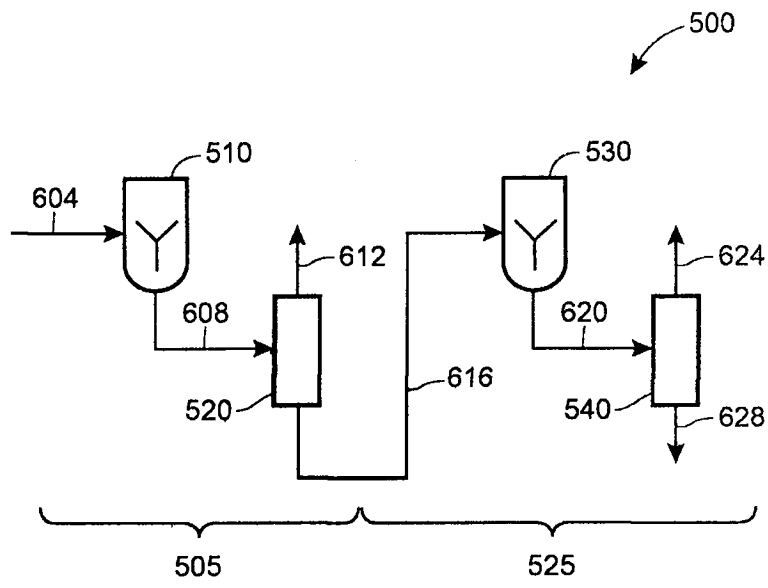


图 3

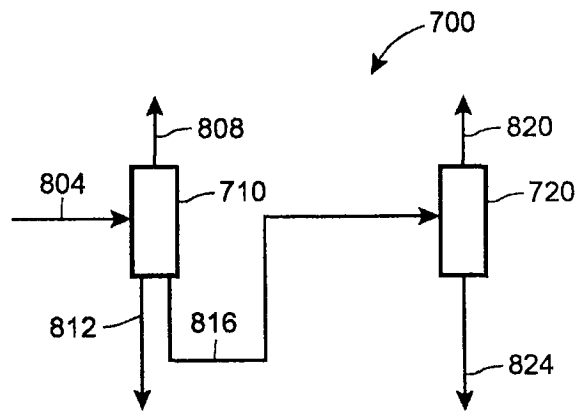


图 4